

S49-3851

SELECTIVE ETCHING AGENT FOR METAL

Publication No.	Sho-49-3851
Publication date	January 14, 1974
Application No.	Sho-47-43501
Filing date	May 1, 1972
Inventor	(same as Applicant)
Applicant	Masahiko NAKABAYASHI

CLAIM

An etching agent for a thin metal film, such as an electroless nickel film or an electroless copper film, which is obtained by blending:

- sulfuric acid;
- hydrogen peroxide;
- phosphoric acid, condensed phosphoric acid or another oxygen acid of phosphorus; and
- silver ion or mercury ion.



# 特 許 願

昭和47年 5月 1日

特許庁長官 殿

1. 発明の名称 <sup>ケルソク センダツアツ</sup> 金属の選択的エッチング剤

2. 発明者

住 所 (居所)

氏 名

特許出願人と同じ

3. 特許出願人

郵便番号

582-0000

住 所 (居所) <sup>オオサカ</sup> 大阪府 <sup>カワサキ</sup> 柏原市 <sup>アサノ</sup> 安堂町 <sup>ニ</sup> 2番 <sup>サ</sup> 31号

氏 名 (法人に就ては名称)

<sup>ナカ</sup> 中 <sup>ハナ</sup> 本 <sup>マサ</sup> 正 <sup>ヒコ</sup> 孝

4. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書
- (2) 図 面
- (3) 願 書 副 本
- (4) (

1 通  
1 通  
1 通  
(通)



47 043501

## 明 細 書

1. 発明の名称 金属の選択的エッチング剤

2. 特許請求の範囲

硫酸と過酸化水素とリン酸あるいは縮合リン酸またはその他のリンの酸素酸および銀イオンあるいは水銀イオンを加えて調合した無電解ニッケル皮膜や無電解銅皮膜などの金属薄膜用エッチング剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は種々金属の選択的エッチングを行う際のエッチング溶液に関するものである。従来プリント基板のエッチングには過硫酸アンモニウム、塩化第2鉄、塩化第3銅などが使用されている。これらのエッチング剤を用いてのエッチング法は一般には銅張積層板の表面にハンダ、金などのエッチングレジストをメッキによつて設け、レジストによつて被覆されていない部分を溶解除去する方法である。このような方法による欠点は(1)約70μの銅をエッチングするためアンダカットが多い。(2)エッチング時間が長い。(3)過硫酸アンモニウムを用いる場合、エッチング速度を増すために有

①9 日本国特許庁

## 公開特許公報

⑪特開昭 49-3851

⑬公開日 昭49.(1974) 1. 14

⑫特願昭 47-43501

⑫出願日 昭47.(1972) 5. 1

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

⑫日本分類

6810 42  
6650 57

12 A62  
59 G416

毒な水銀を添加するため、廃水処理に多額の経費、労力を払わなければならない。(4)過硫酸アンモニウムを用いる場合、非常に高価である。またレジストとしてハンダメッキや金メッキを用いなければならず、ハンダメッキは合金メッキで常に均一なメッキが得がたく、またオーバーエッチングなどによる欠陥が生じ易い。一方金メッキはメッキレジストとしては非常に良好であるが、高価なため最高級品以外には用いることができない。(6)塩化第2鉄をエッチング剤として用いる場合はアンダカットが大きく、その上耐エッチングレジストは金メッキを用いなければならない。

そこで最近ではこれらの欠点を根本的に改良するために銅張積層板を用いずにプリント基板を作成する方法が開発され、その一つに直接基板に無電解銅メッキや無電解ニッケルメッキを行い、その表面にメッキレジストをパターン形状に被覆し、非被覆部に電気銅メッキを行い、この後メッキレジストのハクリおよび不要部の化学メッキ金属を除去するという方法(以下メッキ法という)

が開発されつつある。

直接基板上に無電解メッキする場合、銅メッキを行うよりニッケルメッキを行う方が多くの利点がある。それは(1)メッキ液の寿命が長い。(2)ノンブラッシングでメッキが行えるので自動化が容易である。(3)初期析出速度が速く被膜が強固であるなど多くの長所がある。しかし反面無電解銅メッキに比べて無電解ニッケルメッキ被膜は、種々なエッチング液に対して溶解速度が遅く、もし急速に溶解できるエッチング剤を使用すれば回路部が浸蝕されたり、基板を変質されたりするのが通例である。

したがって無電解ニッケルを迅速にかつ鮮明に除去する方法が発明されれば非常に有用である。

そこで本発明者は種々なエッチングレジストとエッチング剤について種々検討を行つた結果、硫酸-リン酸を混合し、反応促進剤として過酸化水素を加え、さらに触媒として銀イオンを添加したものが化学ニッケルの溶解速度が早く、かつ銅ハンダなどの金属レジストを全く浸さないといふこ

とを発見し、種々検討を行つた結果本発明を完成するに至つた。

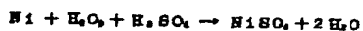
そこで本発明によるエッチング液がいかに有効であるかを他のエッチング剤と比較してさらに詳しく述べてみると以下のごとくである。

まず従来の過硫酸アンモニウム/硫酸および水銀によるエッチング液ではエッチング時間が著しく遅く、約1mm厚さの無電解ニッケルをエッチングするために10分以上要し、さらにパターン周辺部に黒色皮膜が残り、長時間エッチングを行つても完全に無電解ニッケル皮膜を除去することはできない。またエッチングレジストに銅メッキを用いるとレジストが溶解する。したがってハンダメッキかまたは金メッキを用いなければならぬ。

塩化鉄溶液では無電解ニッケル皮膜の溶解が遅く、1mmの無電解ニッケル皮膜をエッチングするために10~15分要する。またパターンの周辺部は、過硫酸アンモニウムの場合と同様に黒色になり、鮮明なエッチングができない。さらにこの

場合、耐エッチングレジストとしてハンダメッキや銅メッキが使用できなく、金メッキをしなければならないためコスト高になる。

本発明の組成配合物についてさらに詳しく説明すると、硫酸単独では無電解ニッケルと反応しないが、そこに過酸化水素が存在すると次式のごとく反応は進行する。



しかし、エッチングレジストとして銅を用いている場合にはレジストも同時に溶解する。そこでこれにリン酸類を適量混合すると銅はリン酸によつて保護され全く溶解せず、化学メッキ皮膜のみが選択的にエッチングされることが判明した。このようにリン酸類を加えると、この種エッチング剤は選択的なエッチング剤となり得ることが判明した。

しかしこの組成物を用いて実際的にエッチングを行なつてみると、エッチング剤の新しい間には十分な能力を有するが、なぜか反応が急速に低下する現象がみられた。

そこで本発明者はこの反応を持続させるか促進させる触媒について種々検討を行なつた結果、硫酸-リン酸-過酸化水素の系に銀イオンあるいは水銀イオンを共存させると、上記欠点はなくなることを見出した。これは銀イオンあるいは水銀イオンがニッケルに選択的に吸着し反応を進行させるためであると考えられる。もちろん触媒は公的な立場から銀イオンが使用されるべきである。

ここでいう選択的なエッチング剤とは、メッキ法によるプリント基板などにおいてレジストに使用する金属(スズ、金、ハンダなど)と無電解メッキ金属(化学銅、化学ニッケル)が存在する状態において、レジスト金属を保護溶解せずもつばら化学メッキ被膜を迅速に完全に溶解する能力を付与するものを言う。またリン酸類とはリン酸あるいは縮合リン酸またはその他のリンの酸系酸を言う。したがって五リン酸、オルトリン酸、ピロリン酸、次亜リン酸、亜リン酸などが含まれこれらはすべて有効である。

本発明の組成配合は、リン酸類が5%以上、硫

酸が5~40%, 過酸化水素が5~50%, 銀イオンあるいは水銀イオンが金属に換算して0.001%~1%のものが有効で、化学メッキ皮膜の厚さ、エッチング処理温度などによつて任意に配合して使用できる。耐エッチングレジストとしてハンダメッキ、金メッキは勿論用いることができる。

本エッチング液を用いることにより、アンダーカットのない信頼性の高いプリント基板が迅速かつ経済的に安価な方法で、全く公害問題の生じないプロセスで製造できた。

(実施例1)

基板上の全面に無電解ニッケルメッキをほどこし、その表面にメッキ法によつて銅のパターンを形成したプリント回路に錫メッキ、金メッキ、ハンダメッキなどの耐エッチングレジストをメッキし、選択的に化学ニッケル皮膜を除去するには、

硫	酸	20部
30%過酸化水素	10部	
リ	ン	酸
水	30部	
	40部	

30% 過酸化水素	10部
亜リソ酸	30部
硝酸銀	(0.01)部

でエッチングしたところ、実施例1と同様にエッチングすることができた。また亜リン酸のかわりに次亜リン酸を用いても同様であつた。

特許出願人 中 林 正 彦

硫 酸 銀 (0.01)部

前記の溶液を用いて温度を50℃でエッチングすると、大きさ10×10mmの基板上の1μの無電解ニッケル皮膜をエッチングするには、約30~60秒で良い。なおリン酸を亜リン酸(ホルトピロリン酸、ヘキサリン酸等)に代えても全く同様の効果がみうけられる。

(実施例2)

プラスチック上の無電解ニッケルメッキを除去する方法。

硫	酸	30部
30%過酸化水素	20部	
リ	ン	酸
硫	酸	銀
	(0.05)部	

上記の組成の液を30~50℃で10μの無電解ニッケルメッキは約4~5分で除去できた。

(実施例3)

実施例1で用いたプリント基板に対して下記の組成物

硫	酸	20部
---	---	-----